المسالة الأولى : الكواشف الملوّنة الطبيعية

1 – تمديد الخل التجـاري

نأخذ مخبارا مدرّجا سعته 50 mL ونصب فيه 5 mL من المـاء المقطّر . نستعمل ماصّة مزوّدة بإجاصة ونأخذ بواسطتها حجما $V_0 = 5\ mL$ من حمض الإيثانويك التجاري ونضيفه للمخبار . يجب أن يكون حجم المحلول النهائي $V = 10\ V_0 = 10 \times 5 = 50\ mL$ لذلك نضيف الماء المقطر حتى التدريجة 50 mL في المخبار .

ملاحظة

أضفنا الماء المقطر (5 mL) في البداية لأن من أصول الكيمياء إضافة الحموض المركزة للماء وليس العكس تجنّبا لتطاير الحمض .

2 – المعـايرة

أ) معادلة التفاعل : $CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$

ب) الحجم $V_B = 6\ mL$ ينتمي للجزء من البيان الذي يحدث فيه التفاعل ، أي أن المتفاعل المحدّ هو OH^- .

جـ) جدول التقدّم :

	CH_3COOH	+ OH^- =	CH_3COO^-	+ H_2O
$t = 0$	C_AV_A	C_BV_B	0	بكثرة
t	$C_AV_A - x$	$C_BV_B - x$	x	بكثرة
t_f	$C_AV_A - x_f$	$C_BV_B - x_f$	x_f	بكثرة
t_m	$C_AV_A - x_m$	$C_BV_B - x_m$	x_m	بكثرة

التقدّم الأعظمي : $x_{m6} = C_BV_{B6} = 0{,}1 \times 6 \times 10^{-3} = 6 \times 10^{-4}\ mol$

د) **كميّة مادة** OH^- : من البيان لدينا الحجم 6 mL يوافق $pH = 5$. وبالتالي $\left[H_3O^+\right] = 10^{-5}\ mol.L^{-1}$ ، ومن الجداء الأيوني للماء نجد $\left[OH^-\right] = 10^{5-14} = 10^{-9}\ mol.L^{-1}$. الحجم الكلي للوسط التفاعلي هو $V' = 70 + 6 = 76\ mL$

كمية مادة OH^- هي $n_{OH^-} = \left[OH^-\right] \times V' = 10^{-9} \times 76 \times 10^{-3} = 7{,}6 \times 10^{-11}\ mol$

هـ) من جدول التقدم لدينا $C_BV_{B6} - x_6 = 7{,}6 \times 10^{-11}$ ، ومنه $x_6 = C_BV_{B6} - 7{,}6 \times 10^{-11} = C_BV_{B6} = 6 \times 10^{-4}\ mol$

النسبة النهائية للتقدّم $\tau = \dfrac{x_6}{x_{m6}} = \dfrac{6 \times 10^{-4}}{6 \times 10^{-4}} = 1$

ملاحظة : إذا وُجد متفاعل محد فإن هذا التفاعل تـام .

3 - تعيين التركيز المولي لحمض الإيثانويك

أ) نقطة التكافؤ E هي نقطة انعطاف البيان $pH = f\left(V_B\right)$.

النهاية العظمى للدالة $g\left(V_B\right) = \dfrac{dpH}{dV_B}$ لها نفس فاصلة نقطة الانعطاف E ، وبالتالي $V_{BE} = 10\ mL$

ب) عند التكافؤ يكون $n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$ ، وبالتالي $C_A V_A = C_B V_{BE}$ ، ومنه $C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{0,1 \times 10}{70} = 1,4 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$

التركيز المولي للمحلول المركّز هو $C_{0A} = 10\,C_A = 10 \times 1,4 \times 10^{-2} = 1,4 \times 10^{-1}\ mol.L^{-1}$

4 - الجانب النظري

أ) معادلة تحلّل الكاشف في الماء : $HIn + H_2O = H_3O^+ + In^-$

عبارة ثابت الحموضة للثنائية HIn / In^- : $K_i = \frac{[H_3O^+] \times [In^-]}{[HIn]}$ ، ولدينا $pK_i = -LogK_i$ ، وبالتالي :

$$pK_i = -Log\frac{[H_3O^+] \times [In^-]}{[HIn]} = -Log[H_3O^+] - Log\frac{[In^-]}{[HIn]} = pH - Log\frac{[In^-]}{[HIn]}$$ ومنه ، $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{pH-pK_i}$

ب)

- بالنسبة للقرنون عند الحجم $V_B = 9,8\,mL$:

$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{6,5-7,5} = 10^{-1} = \frac{1}{10}$ ، ومنه $[HIn] = 10[In^-]$. التركيز المولي لـ HIn يساوي 10 أضعاف التركيز المولي لـ In^- ، وهو أقل حد ، إذن نشاهد لون جزيء الكاشف متغلّبا عن لون شاردته ، أي المزيج يكون شفافا .

- بالنسبة للقرنون عند الحجم $V_B = 10,1\,mL$:

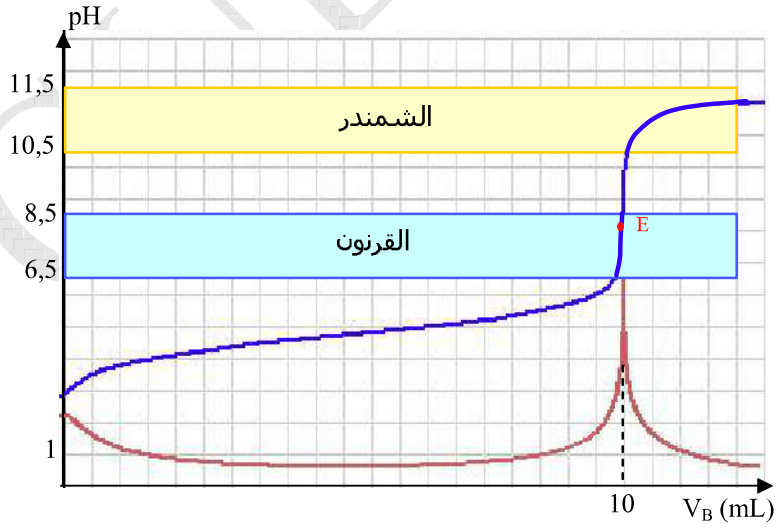
$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{10,1-7,5} = 10^{2,6} \approx 400$ ، ومنه $[In^-] = 400[HIn]$ ، وبالتالي نشاهد اللون الأصفر لـ In^-

- بالنسبة للشمندر عند الحجم $V_B = 9,8\ mL$:

$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{6,5-11,5} = 10^{-5}$ ، ومنه $[HIn] = 10^5[In^-]$ ، وبالتالي نشاهد لون HIn الأحمر .

- بالنسبة للشمندر عند الحجم $V_B = 10,1\ mL$:

$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{10-11,5} = 10^{-1,5} = 0,03$ ، ومنه $[HIn] = 33[In^-]$ ، وبالتالي نشاهد دائما اللون الأحمر .



جـ) بما أن الشمندر لا يتغيّر لونه عند نقطة التكافؤ فإنه لا يصلح لهذه المعايرة . طبعا لا ننسى أن $9,8\ mL < V_{BE} < 10,1\ mL$ ، القرنون يصلح لهذه المعايرة

الكاشف الأنسب للمعايرة هو الذي مجال تغيّر لونه يشمل نقطة التكافؤ .

مجال تغيّر اللون هو $[pK_i - 1\ ,\ pK_i + 1]$

د) نستعمل خلا شفافا حتى نتمكّن من مشاهدة تغيّر لون الكاشف الملوّن داخله .

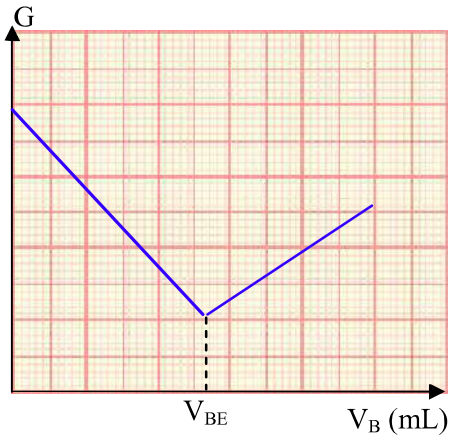
OUEZOURI AEK

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

المسألة الثانية : معـايرة محلول حمض كلور الماء (محلول حمض كلور الهيدروجين)

1 – معـادلة التفاعل : $(Na^+ , OH^-) + (H_3O^+ , Cl^-) = 2\,H_2O + (Na^+ , Cl^-)$

2 – حجم المحلول الأساسي المضاف عند التكافؤ هو $V_{BE} = 11\ mL$ ، حيث أن من أجل هذا الحجم تمر الناقلية بنهايتها الصغرى ، أي ناقلية الشاردتين Na^+ و Cl^- فقط .



3 – عند التكافؤ يكون : $n_{H_3O^+} = n_{OH^-}$ ، أي $C_1V_1 = C_BV_{BE}$

$$C_1 = \frac{0,1\times 11}{100} = 11\times 10^{-3}\,mol.L^{-1}$$

تصحيح : التركيز المولي للمحلول الأساسي هو $C_B = 0,1\ mol.L^{-1}$.

4 - $C_0 = 1000\,C_1 = 1000\times 11\times 10^{-3} = 11\,mol.L^{-1}$

5 - معادلة انحلال غاز كلور الهيدروجين في الماء :

$$HCl_{(g)} + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$$

من هذا التفاعل لدينا $n_{HCl} = n_{H_3O^+} = C_0V = 11\times 1 = 11\,mol$.

ولدينا $m_0 = n_{HCl}\times M_{HCl} = 11\times 36,5 = 401,5\,g$

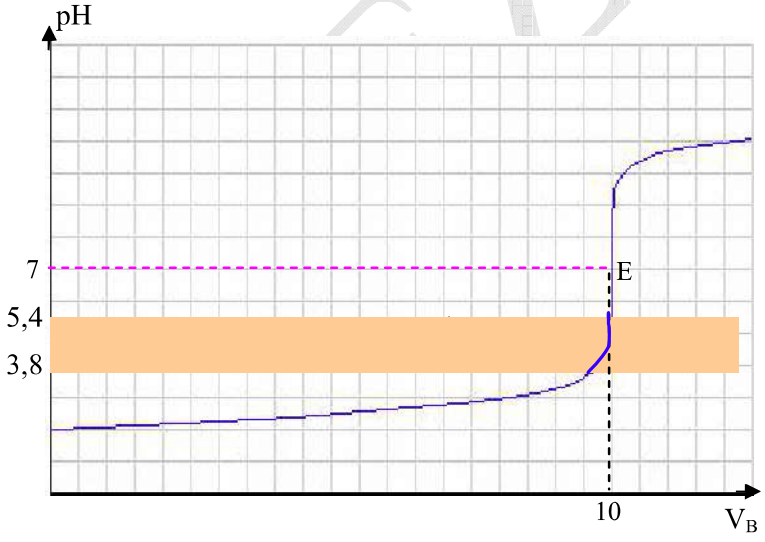
6 - $m = \rho_0 \times V = 1160\times 1 = 1160\,g$

7 - يوجد في 1160 g من المحلول الحمضي 401,5 g من HCl النقي

يوجد في 100 g من المحلول الحمضي $x\,g$ من HCl النقي

وبالقاعدة الثلاثية نستنتج $x = 34,6\,g$ ، ومنه النسبة المئوية للحمض النقي هي 34,5% . هذه النتيجة توافق المعلومة المكتوبة على البطاقة في حدود التجربة .

الدقة في هذه التجربة هي $\frac{34,5-33}{33} = 0,04$ ، أي 4% (تعتبر التجربة دقيقة)



8 – لما نضع هذا الكاشف في المحلول الحمضي يتلوّن المحلول بالأحمر ، ولما نشرع في إضافة المحلول الأساسي ، يشرع الـ pH في الازدياد ابتداء من القيمة 2 ، ولما يصبح pH المزيج مساويا للقيمة 3,8 يشرع الكاشف في تغيير لونه ، ويصبح لون المحلول أزرق ابتداء من pH = 5,4 .

9 - الكاشف الأنسب للمعايرة هو الكاشف الذي مجال تغيّر لونه يشمل نقطة التكافؤ E .

نعيّن E بواسطة طريقة المماسين المتوازيين ، فنجد $pH_E = 7$.

وبالتالي الكاشف الأنسب لهذه المعايرة هو أزرق البروموتيمول $[6,0 - 7,6]$.

DZOURI AEK

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM

المسألة الثالثة : دراسة الفيتامين C

1 – المعايرة عن طريق التفاعل حمض - أساس

1 – 1 - محلول الصود هو (Na^+ , OH^-) .

معادلة التفاعل : $AH + (Na^+ , OH^-) = (Na^+ , A^-) + H_2O$

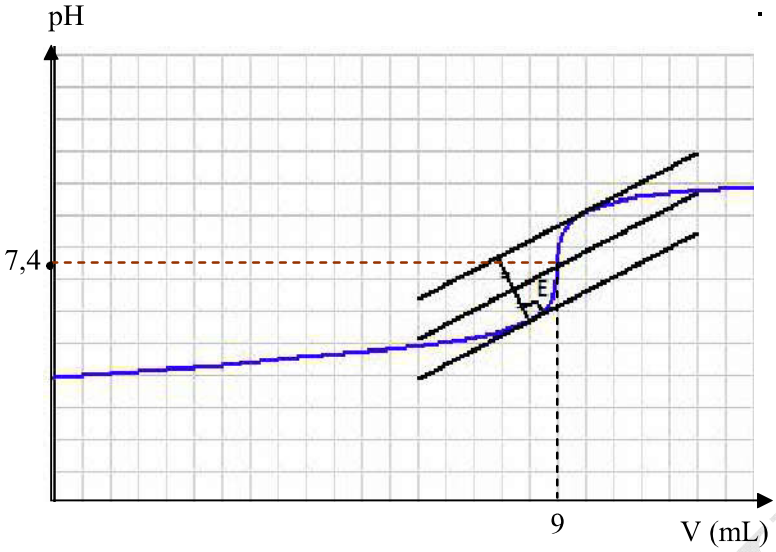
1 – 2 - التكافؤ هو حالة المزيج حين تستهلك كل كمية مادة النوع الكيميائي الذي نعايره .

1 – 3 - بواسطة طريقة المماسين المتوازيين نجد $V_{BE} = 9\ mL$.

1 – 4 - التركيز المولي للمحلول الحمضي :

$$C_A V_A = C_B V_{BE}$$

$$C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{5\times10^{-4}\times9}{10} = 4{,}5\times10^{-4}\ mol.L^{-1}$$



2 – المعايرة عن طريق الأكسدة الارجاعية

2 – 1 - نستعمل مصاصتين إحداهما بسعة 10 mL والأخرى بسعة 20 mL .

2 – 2

أ) معادلة الأكسدة الإرجاعية :

معادلة الإرجاع $I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$

معادلة الأكسدة $C_6H_8O_6 = C_6H_6O_6 + 2\,H^+ + 2\,e^-$

معادلة الأكسدة – إرجاع $I_2 + C_6H_8O_6 = C_6H_6O_6 + 2\,I^- + 2\,H^+$

ب) $n(I_2) = C_2V_2 = 10^{-3}\times0{,}02 = 2\times10^{-5}\ mol$

2 – 3

أ) معادلة الإرجاع $I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$

معادلة الأكسدة $2\,S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\,e^-$

معادلة الأكسدة إرجاع $I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$

$n'(I_2)$	$n(S_2O_3^{2-})$	0	0
$n'(I_2) - x$	$n(S_2O_3^{2-}) - 2x$	x	$2x$

ب) لدينا من جدول التقدّم : $n'(I_2) = \frac{1}{2}n(S_2O_3^{2-}) = \frac{1}{2}C_3V_E = 0{,}5\times2{,}4\times10^{-3}\times0{,}0129 = 1{,}55\times10^{-5}\ mol$

2 – 4

أ) من معادلة الأكسدة – إرجاع الأولى لدينا : (كمية المادة المتفاعلة) $n_A = n(I_2)$ ، وهو كمية مادة اليود الكلية – الباقية ،

أي $n_A = C_2V_2 - \frac{1}{2}C_3V_E$

ب) $n_A = 2\times10^{-5} - 1{,}55\times10^{-5} = 4{,}5\times10^{-6}\ mol$

GUEZOURI AGK

لدينا $n_A = C_1 V_1$ ، وبالتالي $C_1 = \frac{4,5\times10^{-6}}{10\times10^{-3}} = 4,5\times10^{-4}\ mol.L^{-1}$

3 - الخلاصة

3 – 1 - حصّلنا على نفس النتيجة بالطريقتين ، أي بالمعايرة حمض – أساس وبالمعايرة أكسدة – إرجـاع .

3 – 2 - التركيز الكتلي : $C_{Am} = C_A \times M = 4,5\times10^{-4}\times176 = 7,9\times10^{-2}\ g.L^{-1}$

المسألة الرابعة : حمض النمل

1 –

1 – 1 - كتلة حمض النمل : $m = n\times M = C_0V_0M = 10^{-2}\times0,1\times46 = 4,6\times10^{-2}\ g$

1 – 2 - معادلة التفاعل : $HCOOH + H_2O = HCOO^- + H_3O^+$

1 – 3 - جدول التقدّم :

	$HCOOH$ +	H_2O =	$HCOO^-$	+ H_3O^+
$t = 0$	C_0V_0	كثير	0	0
t	$C_0V_0 - x$	كثير	x	x
t_f	$C_0V_0 - x_f$	كثير	x_f	x_f
t_m	$C_0V_0 - x_m$	كثير	x_m	x_m

1 – 4 - نسبة التقدم : $\tau = \frac{x_f}{x_m} = \frac{n_{H_3O^+}}{C_0V_0} = \frac{[H_3O^+]\times V_0}{C_0V_0} = \frac{[H_3O^+]}{C_0}$

1 – 5 - $Q_{rf} = \frac{[H_3O^+]_f \times [HCOO^-]_f}{[HCOOH]_f}$ (1)

مبدأ انحفاظ الشحنة في المحلول : $[HCOO^-]+[OH^-]=[H_3O^+]$ ، وبإهمال $[OH^-]$ في محلول حمضي نكتب

$[HCOO^-]=[H_3O^+]$

مبدأ انحفاظ المادة : $[HCOOH]_f = C - [HCOO^-]_f$ ، وبالتعويض في العلاقة (1) نجد $Q_{rf} = \frac{[H_3O^+]_f^2}{C_0 - [H_3O^+]_f}$ (2)

2 - $\sigma = [H_3O^+]_f \times \lambda_{H_3O^+} + [HCOO^-]_f \times \lambda_{HCOO^-}$

3 - .... ننزع << ثم >> من هذه العبارة .

$[H_3O^+]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCOO^-}} = \frac{0,05}{40,46\times10^{-3}} = 1,23\,mol/m^3 = 1,23\times10^{-3}\,mol/L$

بالتعويض في العبارة (2) : $Q_{rf} = \frac{(1,23\times10^{-3})^2}{10^{-2} - 1,23\times10^{-3}} = 1,7\times10^{-4}$

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM
GUEZOURI Aek

في حدود أخطاء التجربة يكون $Q_{rf} = K_A$ بدقة قدرها $\frac{(1,8-1,7)\times10^{-4}}{1,8\times10^{-4}} = 0,05$ ، أي 5%

4 - نحسب $\left[H_3O^+\right]_f$: $\left[H_3O^+\right]_f = \frac{\sigma}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{HCCO^-}} = \frac{0,17}{40,46\times10^{-3}} = 4,2 mol/m^3 = 4,2\times10^{-3} mol/L$

نسبة التقدم النهائية : $\tau_2 = \frac{4,2\times10^{-3}}{0,1} = 4,2\times10^{-2}$ ، أي 4,2 %

نسبة التقدّم النهائية في الحالة الأولى $\tau_1 = \frac{1,23\times10^{-3}}{0,01} = 1,23\times10^{-1}$ ، أي 12,3 %

كلما خففنا الحمض تزداد نسبة التقدّم النهائية . الحمض يتفاعل مع الماء ، فكلما أكثرنا من الماء يزداد تفاعل الحمض وبالتالي يزداد التركيز المولي لشوارد الهيدرونيوم في الحجم الجديد ، وبما أن التركيز المولي ينقص إذن نسبة التقدّم النهائي تزداد .

حالة التوازن لا تتأثر (نفس قيمة Q_{rf}) . وثابت التوازن يتأثر فقط بدرجة الحرارة في التفاعلات الحرارية $Q_{rf} = K$.

GUEZOURI A&K

قلم الجزائر
WWW.DZPEN.COM